

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09/319688
PCT/JP97/02656

30.07.97

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 SEP 1997

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1996年12月20日

出 願 番 号
Application Number:

平成 8年特許願第340870号

出 願 人
Applicant (s):

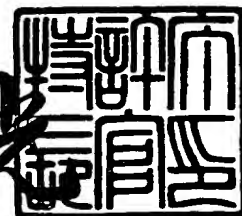
東京瓦斯株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1997年 9月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿



出証番号 出証特平09-3070694

【書類名】 特許願
【整理番号】 SJP-4890T
【提出日】 平成 8年12月20日
【あて先】 特許庁長官 荒井 寿光 殿
【国際特許分類】 H01M 4/86
【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法
【請求項の数】 22
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区釜利谷東6-36-1
 【氏名】 菱沼 祐一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都荒川区南千住3-28-70-901
 【氏名】 松崎 良雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000220262
 【氏名又は名称】 東京瓦斯株式会社
 【代表者】 安西 邦夫
【代理人】
 【識別番号】 100077827
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 弘男
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 平成 8年特許願第 98155号
 【出願日】 平成 8年 4月19日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 015440
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1

特平 8-340870

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9106159

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質層の片面に燃料極、その反対面に空気極を配置した単電池と、隣接するそれぞれ単電池同士を電氣的に直列に接続し、かつ各単電池に燃料と酸化剤ガスとを分配するセパレータとを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法において、ジルコニウム（Zr）の金属有機化合物溶液にイットリウム（Y）の金属有機化合物溶液と遷移金属の金属有機化合物溶液とを加えてZr、Y塩混合溶液を作り、これにNiO粉末を混合してスラリーとし、このスラリーに加水分解、縮重合、熱分解、アニールの処理を行うことにより遷移金属が固溶し、燃料極作動雰囲気中で電子導電性を有するYSZとNiとのサーメットを得ることを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項2】 前記遷移金属がセリウム（Ce）であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項3】 前記遷移金属がチタン（Ti）またはプラセオジウム（Pr）であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項4】 前記金属有機化合物がオクチル酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項5】 前記金属有機化合物が金属脂肪酸塩またはアセチルアセトナト錯体であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項6】 前記燃料極がスクリーン印刷法により固体電解質上に形成されることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項7】 ジルコニウム（Zr）の金属有機化合物溶液にイットリウム（Y）の金属有機化合物溶液と遷移金属（M）の金属有機化合物溶液とを加えてZr、Y、M混合溶液を作り、これにNiO粉末と2価または3価の金属の酸化

物を固溶した酸化セリウム粉末を混合してスラリーとし、このスラリー中で前記 Zr、Y、M 混合塩の加水分解、縮重合、熱分解、アニールの処理を順に行うことにより、遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) と、ニッケル (Ni) と、2 価または 3 価の金属を固溶した酸化セリウムとからなるサーメットを得ることを特徴とする固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項 8】 前記サーメット中の 2 価または 3 価の金属を固溶した酸化セリウム粒子の体積分率が 1 % から 70 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項 9】 前記燃料極中のニッケル濃度が、体積分率が 20 % から 95 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項 10】 前記遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 中の遷移金属濃度が 1 mol % から 30 mol % の範囲であることを特徴とする請求項 1 および 7 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項 11】 前記燃料極中の遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニア濃度が、体積分率が 1 % から 50 % の範囲にあることを特徴とする請求項 7 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項 12】 前記 2 価または 3 価の金属の酸化物が BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、Sm₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Sc₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Eu₂O₃、Yb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃ のうちの一つ又は複数の組み合わせであることを特徴とする請求項 7 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項 13】 前記遷移金属 (M) がセリウム (Ce) であることを特徴とする請求項 7 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項 14】 前記遷移金属 (M) がチタン (Ti) またはプラセオジウム (Pr) であることを特徴とする請求項 7 に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項 15】 前記サーメットが、Ni 粒子表面と、2 価または 3 価の金属を固溶した酸化セリウム粒子表面を、遷移金属が固溶したイットリア安定化ジ

ルコニアが薄膜状または微粒子状に覆っている構造を有することを特徴とする請求項7に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項16】 前記金属有機化合物が金属脂肪酸塩であることを特徴とする請求項7に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項17】 前記金属有機化合物が金属アセチルアセトナト錯体であることを特徴とする請求項7に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項18】 前記金属有機化合物が金属オクチル酸塩であることを特徴とする請求項7に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項19】 前記燃料極がスクリーン印刷法により固体電解質上に形成されることを特徴とする請求項7に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項20】 前記加水分解を空気中の水分を利用して行うことを特徴とする請求項7に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項21】 ドープした CeO_2 粉体とニッケル粉体とのサーメットと Ce 、 Y 、 Zr の金属オクチル酸塩溶液とを原料として用い、ドープした CeO_2 粒子とニッケル粒子とのサーメット中に微細な CeO_2 ドープ YSZ 微粒子を分散させることを特徴とする請求項7に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【請求項22】 Ni 平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、ドープした CeO_2 の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 CeO_2 ドープ YSZ 粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項21に記載の固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

図10は従来の燃料極の電極反応を説明する図、図11は固体電解質型燃料電池の単セル構造の構成図である。

【0003】

最近省資源の観点からだけではなく、環境に対する影響の観点からもエネルギー源としての燃料電池が注目されている。固体電解質型燃料電池（SOFC）は固体電解質層の片面に燃料極、その反対面に空気極を配置した単電池と、隣接するそれぞれ単電池同士を電氣的に直列に接続し、かつ各単電池に燃料と酸化剤ガスを分配するセパレータとを交互に積層して構成されていて、燃料電池の中でも動作温度が700～1000℃と高いことから発電効率が高く、構成材料がすべて固体であるため取扱いが容易であるなどの利点があるため、実用化が進んでいる。

【0004】

図11は固体電解質型燃料電池の単電池（セル）の構成を概略的に示したもので、中心となる固体電解質層1の片面（図5において固体電解質層1の上側）に燃料極2が形成され、反対側の面に空気極3が形成されており、それぞれ固体電解質層1との界面4および5を有している。固体電解質1には主に8YSZ（YSZとはイットリアをドープした安定化ジルコニア）または3YSZが用いられている。燃料極2と空気極3は負荷6を介して外部回路で接続されている。燃料極2側に水素（ H_2 ）、メタン（ CH_4 ）などの燃料ガスを供給し、空気極3側に空気、酸素（ O_2 ）などの酸化剤を供給すると、両極間に起電力が発生し、外部回路に接続された負荷6に電流が流れる。この種の固体電解質燃料電池においては、電極の材料組成および構造が電池性能に大きな影響を与えることが知られており、特に燃料極2の影響が大きい。燃料極2には一般的に金属と酸化物とのサーメットが用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

燃料極2には通常Ni粒子とYSZ粒子との混合体、すなわちNi-YSZサーメットが知られている。

【0006】

固体電解質燃料電池の電極反応は気相との反応を伴うため、燃料極2の電極反応の場合は電解質とサーメット中のNiと気相とが共存する三相線近傍に限定され

るため、三相線近傍に電流が絞り込まれ、局部的に電流密度が上がる。その結果、(1) 燃料極と電解質との接触抵抗が高い、(2) Niの凝集がそのまま燃料電池の劣化につながるなどの欠点があった。

【0007】

本発明は、上記従来例の問題点を除去するものであり、電極反応の場を大幅に増大することにより内部抵抗を低減させ、セルの発電性能を向上させることができる固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するための本発明の要旨は、Ni-YSZのサーメットからなる燃料極に出発原料としてCeの金属有機化合物を用いて、 CeO_2 を添加し、かつ、この CeO_2 をNi-YSZ中のYSZ中に固溶させ、YSZに電子導電性を与えることである。この時YSZの原料もY、Zrの金属有機化合物を用いることで、(1) CeがYSZ中に容易に固溶する。(2) CeO_2 の固溶したYSZ (CeYSZ)の微粒子をサーメット中に分散させることができるというメリットが生じる。さらに、このNi-CeYSZ電極に粉体の CeO_2 粒子(2価または3価の金属酸化物を固溶したもの)を混合することにより、さらに電極反応の場を向上させることができ、その結果電池の耐久性や低温での性能が向上することを見出した。

【0009】

本発明は固体電解質層の片面に燃料極、その反対面に空気極を配置した単電池と、隣接するそれぞれ単電池同士を電氣的に直列に接続し、かつ各単電池に燃料と酸化剤ガスとを分配するセパレータとを交互に積層してなる固体電解質型燃料電池の燃料極の作製方法において、ジルコニウム(Zr)の金属有機化合物溶液にイットリウム(Y)の金属有機化合物溶液と遷移金属の金属有機化合物溶液とを加えてZr、Y塩混合溶液を作り、これにNiO粉末を混合してスラリーとし、このスラリーに加水分解、縮重合、熱分解、アニールの処理を行うことにより遷移金属が固溶し、燃料極作動雰囲気電子導電性を有するYSZとNiとのサ

ーメットを得ることを特徴とする。また、本発明は前記遷移金属が燃料極のYSZに電子導電性をもたらしやすいセリウム(Ce)、チタン(Ti)またはプラセオジウム(Pr)であることを特徴とし、前記金属有機化合物が金属有機化合物の中でも比較的安定であるオクチル酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩等の脂肪酸塩またはアセチルアセトナト錯体であることを特徴とし、前記燃料極がスクリーン印刷法により固体電解質上に形成されることを特徴とする。

【0010】

また、本発明はジルコニウム(Zr)の金属有機化合物溶液にイットリウム(Y)の金属有機化合物溶液と遷移金属(M)の金属有機化合物溶液とを加えてZr、Y、M混合溶液を作り、これにNiO粉末と2価または3価の金属の酸化物を固溶した酸化セリウム粉末を混合してスラリーとし、このスラリー中で前記Zr、Y、M混合塩の加水分解、縮重合、熱分解、アニールの処理を順に行うことにより、遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニア(YSZ)と、ニッケル(Ni)と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムとからなるサーメットを得ることを特徴とする。

【0011】

また、本発明は前記サーメット中の2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子の体積分率は、1%未満では酸化セリウム粉末を加える効果がなく、70%以上ではNiの体積分率が小さくなりすぎて性能が低下するため、1%から70%の範囲にあることを特徴とする。

【0012】

また、本発明は前記燃料極中のニッケル濃度は20%以下では燃料極中のNiのパスがなくなり、燃料極自体の抵抗が増加し、95%以上ではNiの凝集が激しく、耐久性悪いため、体積分率が20%から95%の範囲にあることを特徴とする。

【0013】

また、本発明は前記遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニア(YSZ)中の遷移金属濃度が1mol%から30mol%の範囲であることを特徴とする。遷移金属濃度が1mol%未満では、YSZ中の電子導電率の向上への寄与

が小さくて効果が表れず、30mol%以上の濃度では、YSZ中のイオン導電率を阻止し、電極性能を低下させてしまうためである。

【0014】

また、本発明の前記燃料極中の遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニアの体積分率は、1%以下では効果が表れず、50%以上ではサーメットの導電率を低下させてしまうため、1%から50%の範囲にあることを特徴とする。

【0015】

また、本発明は前記2価または3価の金属の酸化物がBeO、MgO、CaO、SrO、BaO、Sm₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Sc₂O₃、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Eu₂O₃、Yb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃のうちの一つ又は複数の組み合わせであることを特徴とする。これらの金属酸化物は酸化セリウムの導電率を向上させる働きがある。

【0016】

また、本発明は前記遷移金属(M)がセリウム(Ce)であることを特徴とする。

【0017】

また、本発明は前記遷移金属(M)がチタン(Ti)またはプラセオジウム(Pr)であることを特徴とする。

【0018】

また、本発明は前記サーメットが、Ni粒子表面と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウム粒子表面を、遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニアが薄膜状または微粒子状に覆っている構造を有することを特徴とする。薄膜状に覆うことで、Ni粒子の凝集を抑えることができる。微粒子状に覆うことで、Ni粒子の凝集を抑える効果と、さらに電極反応場を有効に増大させる効果がある。

【0019】

また、本発明は前記金属有機化合物が金属脂肪酸塩であることを特徴とする。

【0020】

また、本発明は前記金属有機化合物が金属アセチルアセトナト錯体であること

を特徴とする。

【0021】

また、本発明は前記金属有機化合物が金属オクチル酸塩であることを特徴とする。金属オクチル酸塩、金属アセチルアセトナト錯体は金属有機化合物の中でも比較的安定であり、原料として適している。

【0022】

また、本発明は前記燃料極がスクリーン印刷法により固体電解質上に形成されることを特徴とする。

【0023】

また、本発明は前記加水分解を空気中の水分を利用して行うことを特徴とする。積極的に水を加えても良いが、空気中の水分を利用して序々に加水分解を行うことにより、次のステップである重縮合反応の重合度の制御が容易となる。

【0024】

また、本発明の燃料極の作製方法はドーブした CeO_2 粉体とニッケル粉体とのサーメットと Ce 、 Y 、 Zr の金属オクチル酸塩溶液とを原料として用い、ドーブした CeO_2 粒子とニッケル粒子とのサーメット中に微細な CeO_2 ドーブ YSZ 微粒子を分散させることを特徴とする。 CeO_2 ドーブ YSZ 粒子が微細である程、 CeO_2 ドーブ YSZ 粒子による電極反応場は増大するため、 CeO_2 ドーブ YSZ 粒子は $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子であることが望ましい。

【0025】

本発明においては、酸化物の成膜プロセスである有機金属化合物の熱分解法を応用した。

【0026】

$\text{Ce}-\text{YSZ}$ の合成に熱分解法という成膜プロセスを応用しているために、ドーブした CeO_2 などの金属酸化物の粒子の表面上に $\text{Ce}-\text{YSZ}$ の膜または微粒子が均一に析出した構造の燃料極が得られるため、金属または金属酸化物粒子が凝集することなく、均一に分散している。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下本発明を図面に基づいて説明する。

【0028】

図3は本発明による燃料極の作製方法を説明する図である。

【0029】

燃料極の作製にあたり、まず、ジルコニウム (Zr) の金属有機化合物の一種であるオクチル酸塩を作り、これにイットリウム (Y) のオクチル酸塩とセリウム (Ce) のオクチル酸塩とを加えて Zr 、 Y 塩混合溶液を作り、これに NiO 粉末を混合してスラリーとする。このスラリーを加水分解、縮重合、熱分解、後焼成 (アニーリング) の各処理を行うことにより NiO と ($CeO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2$) との混合体を得られる。ドーブした CeO_2 粉を混合することもある。

【0030】

本発明においては、燃料電池を構成するセルの中心となる固体電解質板を形成する固体電解質として酸化ジルコニウム (ZrO_2) などの4価の金属酸化物に数パーセントから数十パーセントの酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化カルシウム (CaO) などの2価または3価の金属酸化物を固溶させることによって酸素イオン導電性を持たせたものを用いることができる。

【0031】

金属有機化合物としてはナフテン酸塩、オクチル酸塩などの脂肪酸塩と、アセチルアセトナト錯体を用いることができる。有機系溶剤としては、トルエン、アセチルアセトンのような使用する金属化合物を均一に溶解できる溶剤またはそれらの混合溶剤を用いる。なお、セリウムの代わりに、プラセオジウム、チタンを用いてもよい。

【0032】

作製するサーメット中の Ni のサーメット全体に対する体積比は $0.4 \sim 0.98$ の範囲に入るように作製する。

【0033】

以上説明したように、本発明において Ni と YSZ のサーメットからなる燃料極中の YSZ に CeO_2 を固溶した。 $YSZ - CeO_2$ の原料に金属有機化合物

を用いNiとのスラリー中で加水分解、重縮合反応を行う。 CeO_2 はYSZ中に固溶され、YSZに電子導電性を与える。

【0034】

図1は本発明の燃料極の実施例の電極反応を説明する図である。

【0035】

図1において、CeYSZ粒子は微細粒であるが、分かり易くするため拡大して描かれている。YSZ中に電子導電性が発現するので、図1に示すように、電極反応が CeO_2 をドープしたYSZと電解質との三相界面でも起こるため、電極反応の場が大幅に広がる。また、上述したように、金属有機化合物を原料とし、上記方法（図2の方法）で電極を作製することにより、 CeO_2 をドープしたYSZの微粒子が分散し、このためさらに電極反応の場が広がる。

【0036】

図2は本発明の燃料極の他の概略構造を説明する図である。

【0037】

図2に示す燃料極は、固体電解質層1の片面にドープした CeO_2 （SDC）11とニッケル10とのサーメットが形成され、この中に微細な CeO_2 ドープYSZ微粒子が分散されている。このため、SDC11粉体とCe-YSZ12微粒子がNi10粒子の凝集を妨げるように構成されている。

【0038】

図2に示す燃料極の作製方法は次のようである。

【0039】

ジルコニウム（Zr）の金属有機化合物溶液にイットリウム（Y）の金属有機化合物溶液と遷移金属（M）の金属有機化合物溶液とを加えてZr、Y、M混合溶液を作り、これにNiO粉末と2価または3価の金属の酸化物を固溶した酸化セリウム粉末を混合してスラリーとし、このスラリー中で前記Zr、Y、M混合塩の加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順に行うことにより、遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニア（YSZ）と、ニッケル（Ni）と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムとからなるサーメットを得る。

【0040】

【実施例】

次に実施例の作製方法について説明する。

【0041】

平均粒径が $0.9\mu\text{m}$ の NiO の粉末と平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ のSDC (SDCとは Sm_2O_3 をドープした CeO_2 のことを言う。その組成式は $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ である。)粉末とセリウム(Ce)のオクチル酸塩とジルコニウムのオクチル酸塩のトルエン、アセチルアセトン溶液(熱分解後の組成が $(\text{CeO}_2)_{0.1}(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.9}$ となるように調整したもの)とを熱分解後の重量比が $\text{NiO}:\text{SDC}:(\text{CeO}_2)_{0.1}(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.9}=0.81:0.09:0.1$ となるように混合し、適当な粘度となるまで加水分解、縮重合した後、固体電解質板上にスクリーン印刷した。ついで、 400°C で熱分解、 1450°C で後焼成(アニーリング)を行い、その後、還元雰囲気 1000°C で還元処理した。

(実施例1)

1 作製条件

NiO粒径 $0.9\mu\text{m}$ (焼成後 $2\mu\text{m}$)

焼成温度 1450°C

サーメット中のNi濃度 90wt%

サーメット中のYSZ濃度 10wt%

YSZ中へのCe固溶量 10mol%

SDC粉体添加量 0wt%

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 1000°C

電流 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$

(実施例2)

1 作製条件 実施例1と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 900℃

電流 0.3 A/cm²

(実施例3)

1 作製条件 実施例1と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素+H₂O (21.5%)

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(実施例4)

1 作製条件

NiO粒径 0.9 μm (焼成後2 μm)

焼成温度 1450℃

サーメット中のNi濃度81wt%

サーメット中のYSZ濃度10wt%

YSZ中へのCe固溶量 10mol% (CeYSZの原料: 金属有機化合物

) (粒径1 μm以下)

SDC粉体添加量 9wt% (SDCの原料: SDC粉体 (粒径数 μm))

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(実施例5)

1 作製条件 実施例4と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 900℃

電流 0.3 A/cm²

(実施例6)

1 作製条件 実施例4と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素+H₂O (21.5%)

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(実施例7)

1 作製条件

NiO粒径 0.9 μm (焼成後2 μm)

焼成温度 1450℃

サーメット中のNi濃度60wt%

サーメット中のYSZ濃度10wt%

YSZ中へのCe固溶量 10mol% (CeYSZの原料: 金属有機化合物)
) (粒径1 μm以下)

SDC粉体添加量 10wt% (SDCの原料: SDC粉体 (粒径数 μm))

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(実施例8)

1 作製条件 実施例7と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 900℃

電流 0.3 A/cm²

(実施例9)

1 作製条件 実施例7と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素+H₂O (21.5%)

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(比較例1)

1 作製条件

NiO粒径 0.9 μm (焼成後2 μm)

焼成温度 1450℃

サーメット中のNi濃度90wt%

サーメット中のYSZ濃度10wt%

YSZ中へのCe固溶量 0mol%

SDC粉体添加量 0wt%

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(比較例2)

1 作製条件

比較例1と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 900℃

電流 0.3 A/cm²

(比較例3)

1 作製条件

比較例1と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素+H₂O (21.5%)

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(比較例4)

1 作製条件

NiO粒径 0.9 μm (焼成後2 μm)

焼成温度 1450℃

サーメット中のNi濃度81wt%

サーメット中のYSZ濃度19wt%

YSZ中へのCe固溶量 0mol%

SDC粉体添加量 0wt%

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(比較例5)

1 作製条件

比較例1と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 900℃

電流 0.3 A/cm²

(比較例6)

1 作製条件

比較例1と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素+H₂O (21.5%)

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(比較例7)

1 作製条件

NiO粒径 0.9 μm (焼成後2 μm)

焼成温度 1450℃

サーメット中のNi濃度60wt%

サーメット中のYSZ濃度40wt%

YSZ中へのCe固溶量 0mol%

SDC粉体添加量 0wt%

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 1000℃

電流 0.3 A/cm²

(比較例8)

1 作製条件

比較例7と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 900℃

電流 0.3 A/cm²

(比較例9)

1 作製条件

比較例1と同じ

2 評価条件

酸化剤 空気

燃料 水素

作動温度 900℃

電流 0.3 A/cm²

図4は上述の本発明の実施例および従来の比較例の作製条件および評価条件を示す一覧表である。

【0042】

なお、実施例1～9は本発明の燃料極であり、比較例1～9は従来例である。

【0043】

上述の本発明の実施例および従来の比較例による燃料極について実験したセル電圧の時間変化を示す。縦軸にセル電圧 (v)、横軸に作動時間を示す。

【0044】

図5は本発明の実施例1、4、7と従来の比較例1、4、7による燃料極について実験した図である。

【0045】

図6は本発明の実施例2、5、8と従来の比較例2、5、8による燃料極について実験した図である。

【0046】

図7は本発明の実施例3、6、9と従来の比較例3、6、9による燃料極について実験した図である。

【0047】

図5より次のことが分かる。燃料に水素を用いた場合、1000℃において初期性能、耐久性共に本発明の各実施例は従来の各比較例より優れているが、これ

は電極反応の場が多いことと、ニッケルの凝集を妨げているためである。

【0048】

図6より次のことが分かる。900℃に温度を下げても、初期性能、耐久性共に本発明の各実施例は従来の各比較例より優れている。また、温度を下げることによる電圧低下も比較例2、5、8より小さい。これは本発明の燃料極が低温で多くの電極反応場を持っていることを示している。特にSDC粉末を添加した電極の性能が900℃において高いことがわかる。

【0049】

図7より次のことが分かる。燃料に水素と水蒸気の混合ガスを用いた場合でも、初期性能、耐久性共に本発明の各実施例は従来の各比較例より優れている。

【0050】

図8は本発明の実施例1、4および比較例1と同じ作製法で作製した燃料極を使用した単セルの1000℃における電流-電圧特性を比較した図である。

【0051】

図8から本発明による燃料極を有する単セルは電流を増加させた時の電圧降下が小さく、内部抵抗の小さなセルであることがわかる。

【0052】

図9は本発明の実施例2、5および比較例2と同じ作製法で作製した燃料極を使用した単セルの900℃における電流-電圧特性を比較した図である。

【0053】

図9から本発明による燃料極を有する単セルは900℃においても、内部抵抗の小さなセルであることがわかる。

【0054】

【発明の効果】

(1) NiとYSZのサーメットからなる燃料極に CeO_2 を添加するため、YSZ- CeO_2 の原料に金属有機化合物を用いNiとのスラリー中で加水分解、重縮合反応を行うことにより、 CeO_2 はYSZ中に固溶され、YSZ中に電子導電性が発現し、電極反応が CeO_2 をドーピングしたYSZと電解質との三相界面でも起こるため、電極反応の場が大幅に広がる。また、上述した方法で電極を作

製することにより、 CeO_2 をドーブした YSZ の微粒子が分散し、このためさらに電極反応の場が広がる。さらに、ドーブした CeO_2 粉体を加えることで、電極反応の場を増大させることができ、Ni の凝集による劣化を抑えることも可能となる。

(2) 電極-電解質間の接触抵抗の低減

本発明によると、Ni 粒子または NiO 粒子の表面上および中心となる固体電解質層表面上に電解質の膜または微粒子が均一に析出した構造の燃料極が得られるため、Ni 粒子または NiO 粒子が凝集することなく、均一に分散している。また、YSZ の合成に熱分解法という成膜プロセスを応用しているために、界面付近においては中心となる固体電解質層と燃料極中の電解質との結合が非常に強く、一体化した構造となる。そのため、中心となる固体電解質層の表面から燃料極の電解質が成長した構造となり、電解質層の表面積が実質的に増大する。以上のことから、Ni 粒子と電解質層との接触点面積が大きな構造が得られ、接触抵抗の小さな電極となる。

(3) 分極の低減

(2) で述べたように、中心となる電解質と Ni または NiO とが均一に分散されており、かつ界面ではサーメット中の電解質粒子と電解質層が強く結合しているため、電解質層の表面積が増加した構造となっている。つまり界面付近での Ni と電解質と気相との三層界面の長さが非常に大きな理想的な電極構造が得られるため、燃料極による分極が極めて小さい。また、SDC 粉体の添加により電極反応場が広がり、さらに分極を小さくできる。

(4) 中心となる電解質層と電極との付着強度の向上

(2) で述べたように、中心となる電解質と燃料極の電解質層とが強く結合するため、電極と電解質層との付着強度が非常に強く、かつ Ni 粒子が均一に分散しており、その周囲を中心となる電解質の膜あるいは微粒子が覆っているため、Ni どうしの凝集がなく、電極が剥離しにくい。その結果、長寿命な電極となる。

【0055】

また、本発明によればジルコニウム (Zr) の金属有機化合物溶液にイットリ

ウム (Y) の金属有機化合物溶液と遷移金属 (M) の金属有機化合物溶液とを加えて Zr、Y、M 混合溶液を作り、これに NiO 粉末と 2 価または 3 価の金属の酸化物を固溶した酸化セリウム粉末を混合してスラリーとし、このスラリー中で前記 Zr、Y、M 混合塩の加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順に行うことにより、遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニア (YSZ) と、ニッケル (Ni) と、2 価または 3 価の金属を固溶した酸化セリウムとからなるサーメットを得るように構成したので、次のようなきわめて優れた効果を有する。

(5) 作動温度が高い場合も低い場合も、良好な電極性能を有する電極を得ることができるため、セル内の温度分布による性能の低下を生じない固体電解質燃料電池の作製が可能となる。

(6) ドープした CeO_2 粉体と $Ce-YSZ$ 微粒子が Ni 粒子の凝集を妨げるため、耐久性の高い燃料極を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は本発明の燃料極の実施例の電極反応を説明する図である。

【図 2】

本発明の燃料極の他の実施例の概略構造を説明する図である。

【図 3】

本発明による燃料極の作製方法を説明する図である。

【図 4】

本発明の実施例および従来の比較例の作製条件および評価条件を示す一覧表である。

【図 5】

本発明の実施例 1、4、7 と従来の比較例 1、4、7 による燃料極について実験したセル電圧の時間変化を示す図である。

【図 6】

本発明の実施例 2、5、8 と従来の比較例 2、5、8 による燃料極について実験したセル電圧の時間変化を示す図である。

【図7】

本発明の実施例3、6、9と従来と比較例3、6、9による燃料極について実験したセル電圧の時間変化を示す図である。

【図8】

本発明の実施例1、4および比較例1と同じ作製法で作製した燃料極を使用した単セルの1000℃における電流-電圧特性を比較した図である。

【図9】

本発明の実施例2、5および比較例2と同じ作製法で作製した燃料極を使用した単セルの900℃における電流-電圧特性を比較した図である。

【図10】

従来燃料極の電極反応を説明する図である。

【図11】

固体電解質型燃料電池の単セル構造の構成図である。

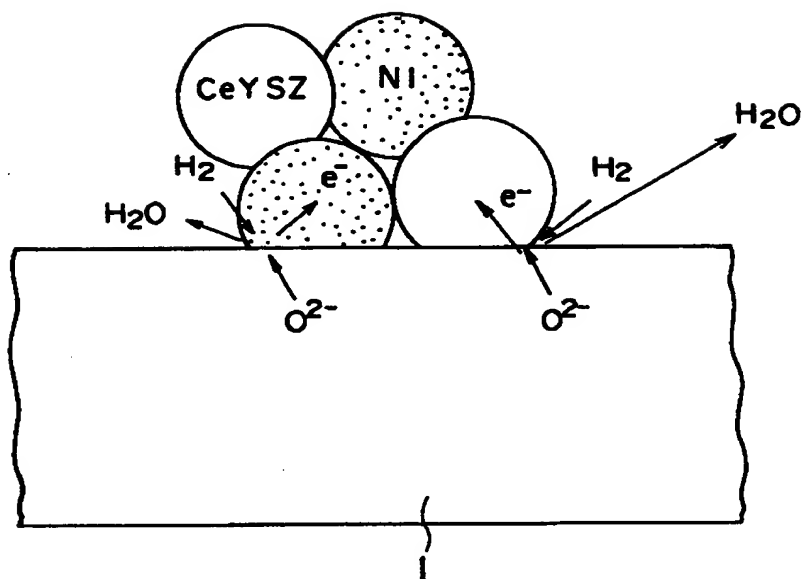
【符号の説明】

- 1 固体電解質層
- 2 燃料極
- 3 空気極
- 4、5 界面
- 6 負荷
- 9 YSZ
- 10 Ni
- 11 SDC
- 12 Ce-YSZ

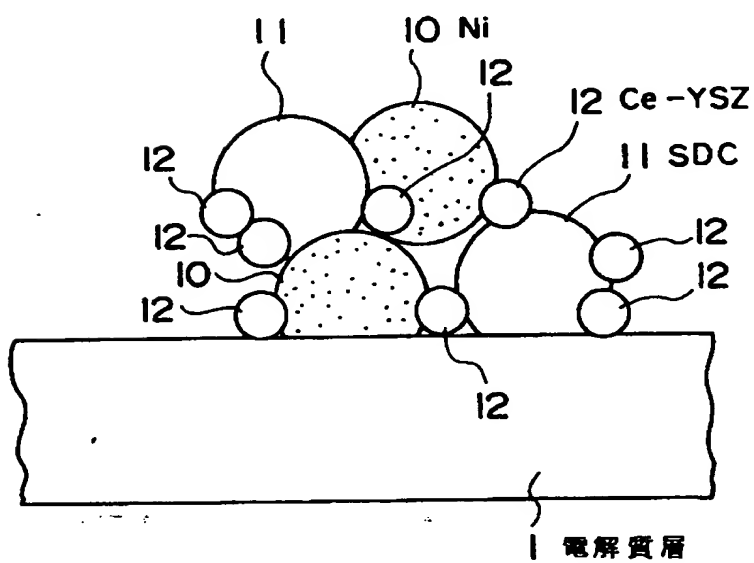
【書類名】

図面

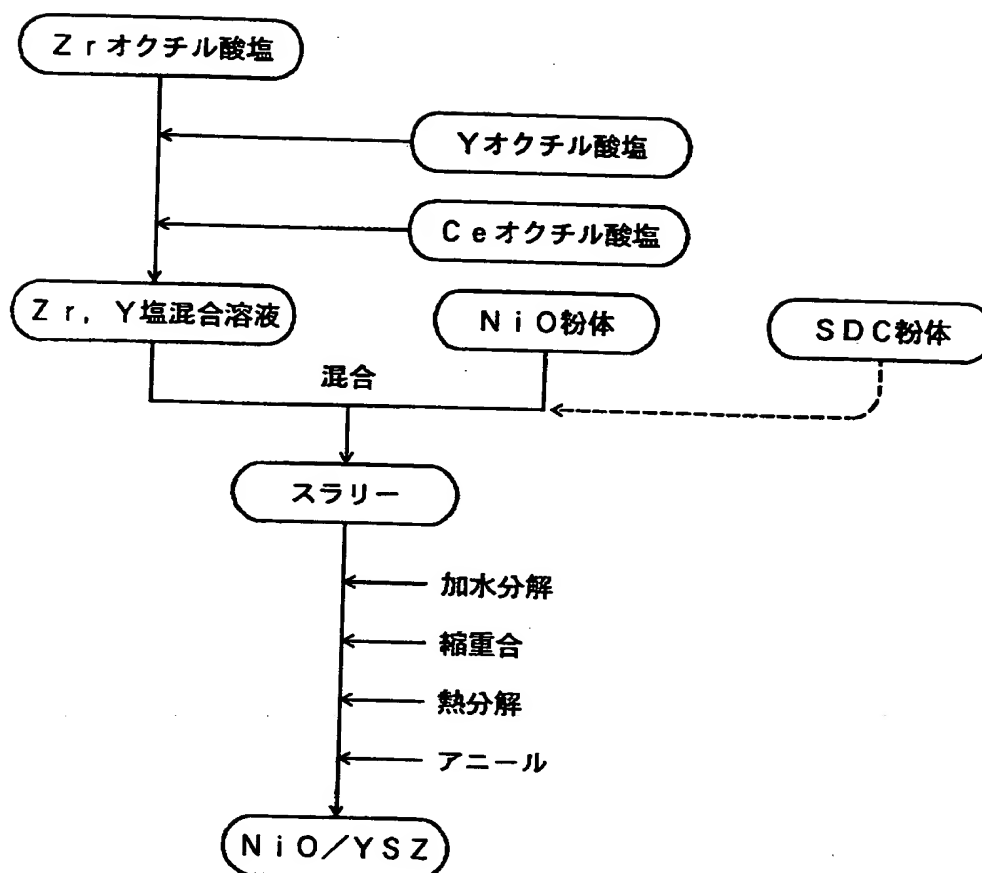
【図1】



【図2】



【図3】

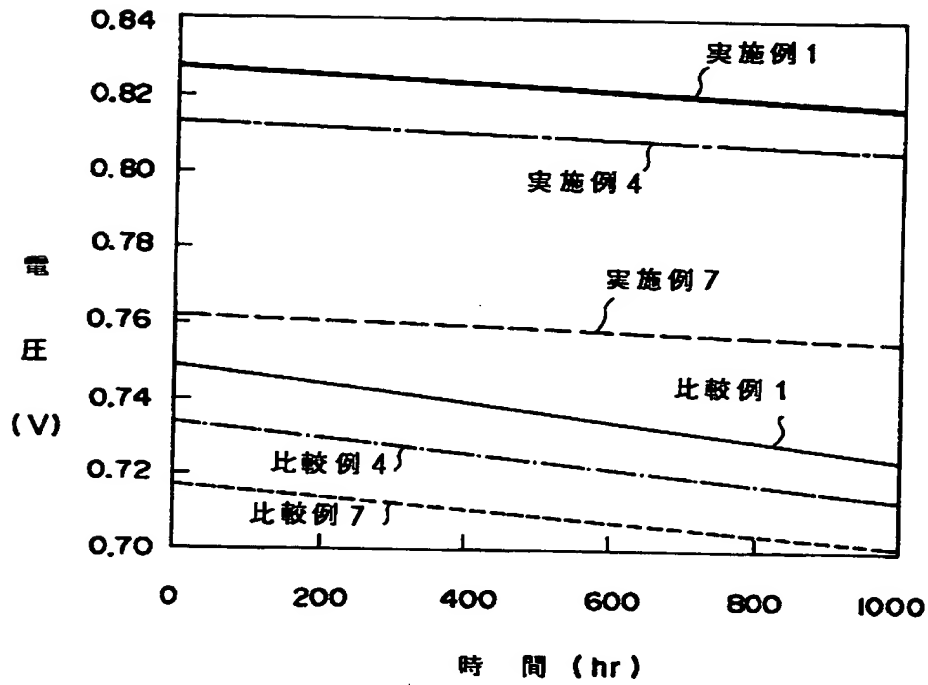


【図 4】

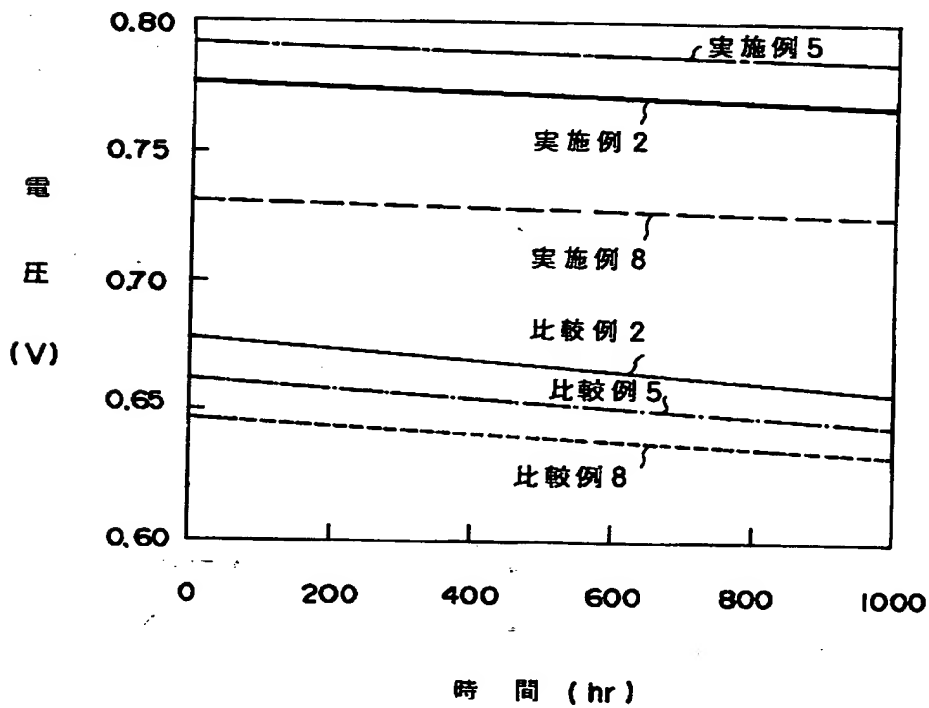
実施例結果

実施例	サーメット中の Ni濃度 (重量%)	サーメット中の YSZ又は CeYSZ濃度 (重量%)	サーメット中の YSZ中への Ce固溶量 (mol%)	燃料極中の SDC濃度 (重量%)	燃 料	作動温度 (°C)	最初の1000時間 の劣化率 (%/1000hr)	1000時間後 の電圧 (V)
1	90	10	10	0	水素	1000	1.3	0.817
2	90	10	10	0	水素	900	1.2	0.768
3	90	10	10	0	水素+水蒸気	1000	1.4	0.771
4	81	10	10	9	水素	1000	0.98	0.805
5	81	10	10	9	水素	900	0.94	0.785
6	81	10	10	9	水素+水蒸気	1000	0.99	0.773
7	60	10	10	30	水素	1000	0.88	0.755
8	60	10	10	30	水素	900	0.83	0.725
9	60	10	10	30	水素+水蒸気	1000	0.89	0.713
比較例								
1	90	10	0	0	水素	1000	3.4	0.724
2	90	10	0	0	水素	900	3.2	0.657
3	90	10	0	0	水素+水蒸気	1000	3.3	0.667
4	81	19	0	0	水素	1000	2.9	0.713
5	81	19	0	0	水素	900	2.7	0.645
6	81	19	0	0	水素+水蒸気	1000	2.8	0.656
7	60	40	0	0	水素	1000	2.3	0.701
8	60	40	0	0	水素	900	2.2	0.633
9	60	40	0	0	水素+水蒸気	1000	2.2	0.645

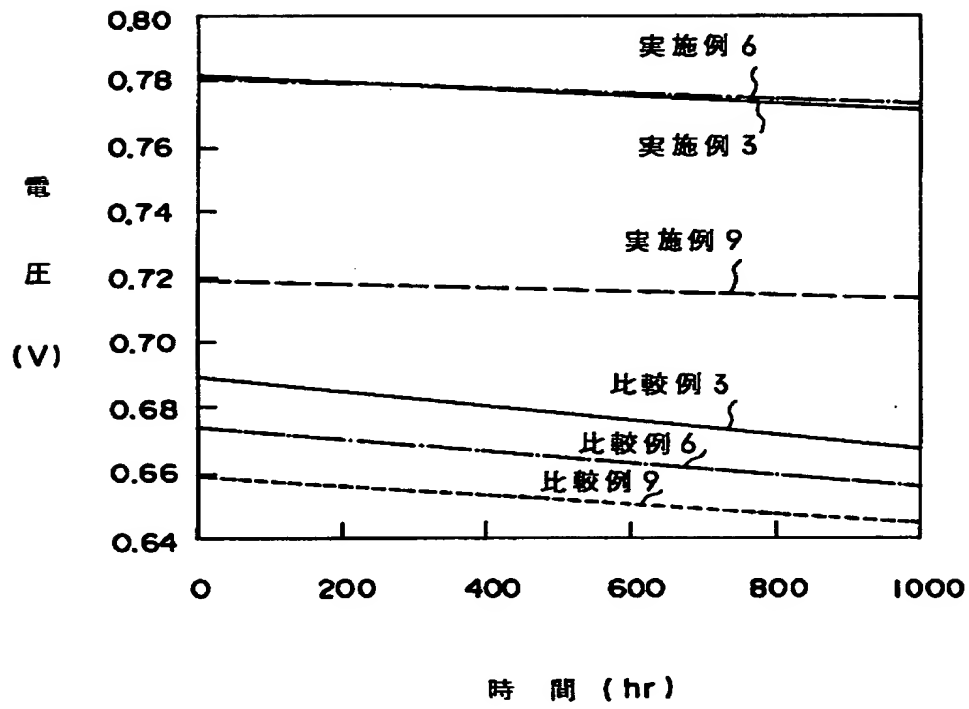
【図5】



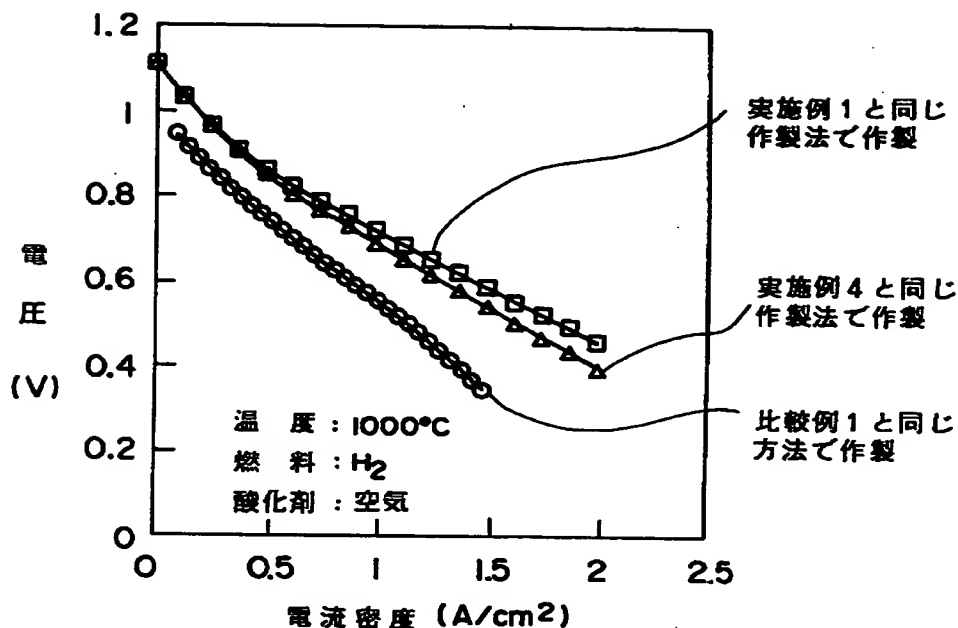
【図6】



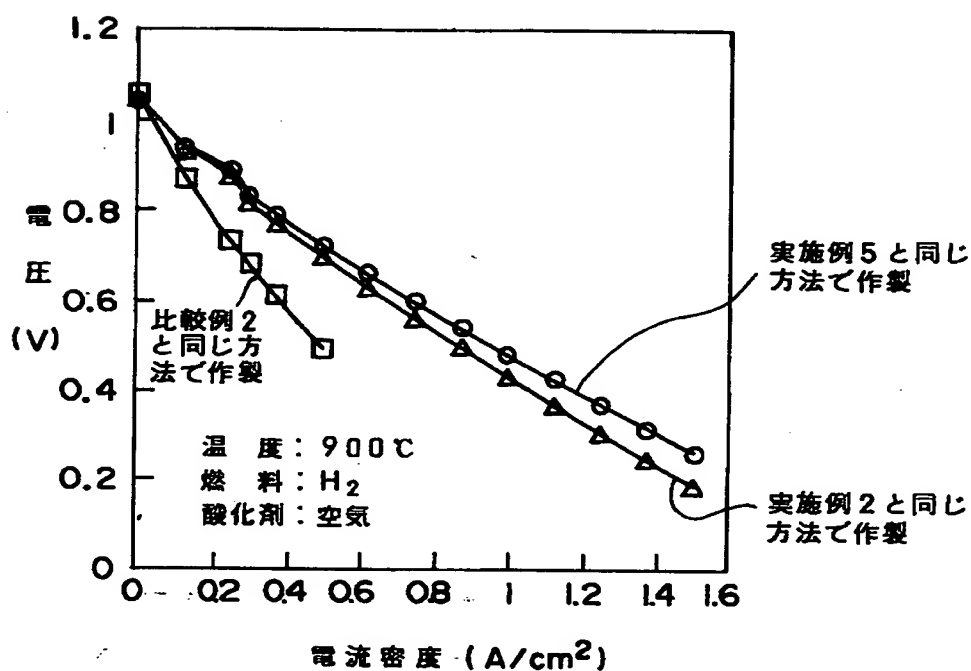
【図 7】



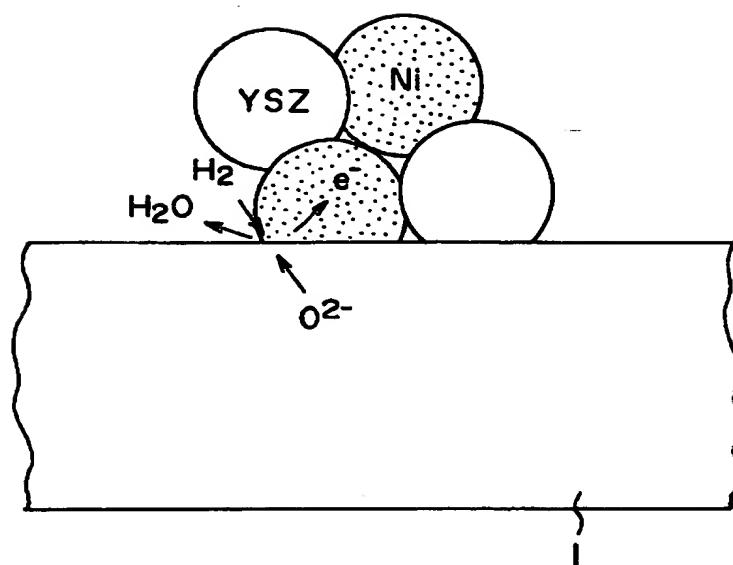
【図8】



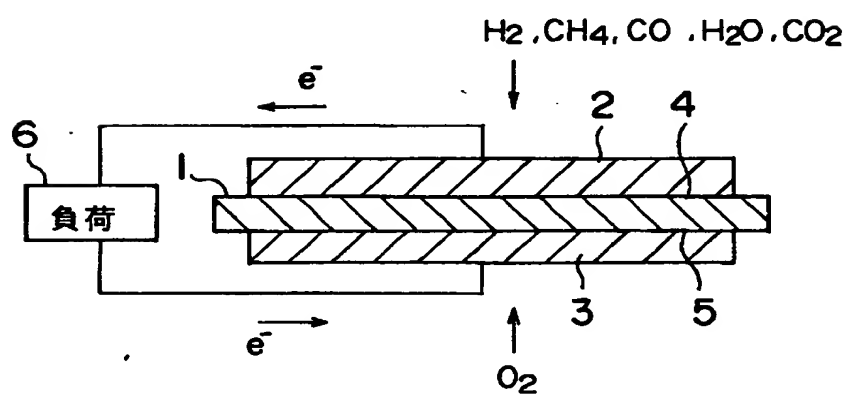
【図9】



【図10】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ドープした CeO_2 とニッケルとのサーメット中に微細な CeO_2 ドープ YSZ 微粒子が分散され、ドープした CeO_2 粉体と Ce-YSZ 微粒子が Ni 粒子の凝集を妨げるようにし、作動温度が高温の場合も低温の場合も良好な電極性能を有し、セル内の温度分布による電池性能の低下を生じない固体電解質型燃料電池用燃料極の作製方法を提供すること。

【解決手段】 ジルコニウム(Zr)の金属有機化合物溶液にイットリウム(Y)の金属有機化合物溶液と遷移金属(M)の金属有機化合物溶液とを加えて Zr 、 Y 、 M 混合溶液を作り、これに NiO 粉末と2価または3価の金属の酸化物を固溶した酸化セリウム粉末を混合してスラリーとし、このスラリー中で前記 Zr 、 Y 、 M 混合塩の加水分解、縮重合、熱分解、アニール、還元処理を順に行うことにより、遷移金属が固溶したイットリア安定化ジルコニア(YSZ)と、ニッケル(Ni)と、2価または3価の金属を固溶した酸化セリウムとからなるサーメットを得る。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】
【識別番号】 000220262
【住所又は居所】 東京都港区海岸1丁目5番20号
【氏名又は名称】 東京瓦斯株式会社
【代理人】 申請人
【識別番号】 100077827
【住所又は居所】 東京都港区三田3丁目4番3号 三田第一長岡ビル
鈴木国際特許事務所
【氏名又は名称】 鈴木 弘男

特平 8-340870

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000220262]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区海岸1丁目5番20号

氏 名 東京瓦斯株式会社